

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/062733 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 11/167,
7/08, B01D 3/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01219

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Februar 2002 (06.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 05 660.5 8. Februar 2001 (08.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOHNER, Gerd**
[DE/DE]; Im Klipfel 18, 69254 Malsch (DE).
KINDLER, Klaus [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse
6a, 67376 Harthausen (DE). **PAHL, Melanie** [DE/DE];
Max-Joseph-Strasse 30, 68167 Mannheim (DE). **KAIBEL,**
Gerd [DE/DE]; Robert-Bosch-Strasse 4, 68623 Lam-
pertheim (DE).

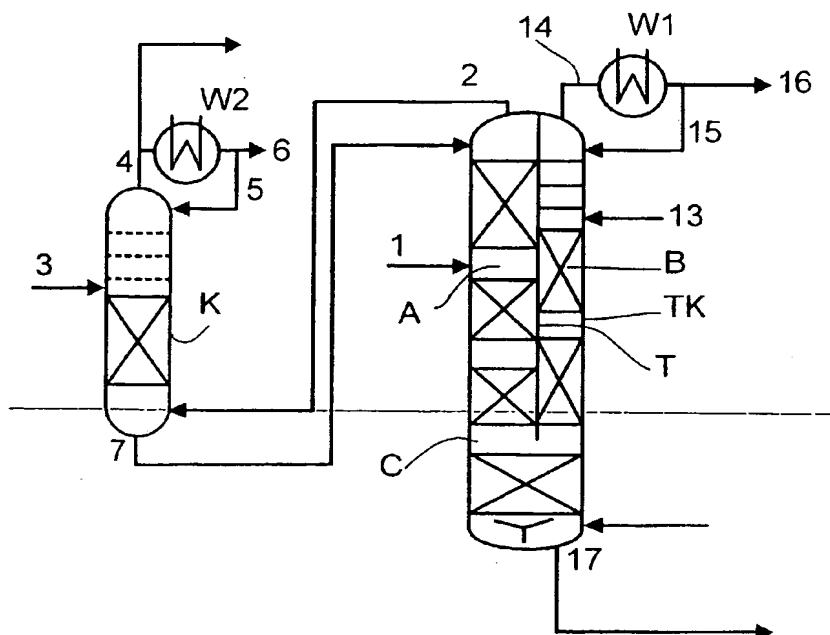
(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle-Pagenberg-
Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING CRUDE 1,3-BUTADIENE BY EXTRACTIVE DISTILLATION FROM A C₄ CUT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON ROH-1,3-BUTADIEN DURCH EXTRAKTIVDESTILLATION
AUS EINEM C₄-SCHNITT



(57) Abstract: The invention relates to a method for recovering crude 1,3-butadiene by extractive distillation from a C₄ cut, using a selective solvent in a separation column (TK). In said column, a partition wall (T) is located in the longitudinal direction of the column, forming a first sub-section (A), a second sub-section (B) and a lower common column zone (C). An extractive scrubber column (K) is connected upstream of the separation column.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/062733 A1



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt mit einem selektiven Lösungsmittel in einer Trennwandkolonne (TK) vorgeschlagen, in der eine Trennwand (T) in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (C) angeordnet ist und der eine Extraktivwaschkolonne (K) vorgeschaltet ist.

Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt mit einem selektiven Lösungsmittel sowie eine hierfür geeignete Anlage.

10

Die Gewinnung von Roh-1,3-Butadien aus einem C₄-Schnitt ist wegen der geringen Unterschiede der Komponenten des C₄-Schnittes in den relativen Flüchtigkeiten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Daher wird die Auftrennung durch eine sogenannte Extraktivdestillation durchgeführt, das heißt eine Destillation unter Zugabe eines Extraktionsmittels, das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und das die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht. Durch Einsatz geeigneter Extraktionsmittel kann aus dem genannten C₄-Schnitt mittels Extraktivdestillation eine Roh-1,3-Butadienfraktion erhalten werden, die anschließend in Reindestillationskolonnen weitergereinigt wird neben einem Strom, der die weniger löslichen Kohlenwasserstoffe als 1,3-Butadien, insbesondere Butane und Butene enthält, sowie einem Strom, der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe als 1,3-Butadien, insbesondere die Butine sowie gegebenenfalls 1,2-Butadien enthält.

25

Vorliegend wird als Roh-1,3-Butadien ein Kohlenwasserstoffgemisch bezeichnet, das das Wertprodukt 1,3-Butadien in einem Anteil von mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 Gew.-%, Rest Verunreinigungen, enthält.

30

Dem gegenüber wird als Roh-1,3-Butadien ein Kohlenwasserstoffgemisch bezeichnet, das das Wertprodukt 1,3-Butadien in einem Anteil von mindestens 99 Gew.-%, bevorzugt 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 99,7 Gew.-%, Rest Verunreinigungen enthält.

35

Die DE-A 27 24 365 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem C₄-Schnitt wobei zunächst durch Extraktivdestillation ein Roh-1,3-Butadien erhalten wird, das anschließend destillativ zu Rein-1,3-Butadien weiterverarbeitet wird.

- 2 -

Nach dem Verfahren der DE-A 27 24 365 erfolgt die Extraktivdestillation in einer Anlage mit drei Kolonnen, dem sogenannten Hauptwascher, Gegenströmer bzw. Nachwascher. Im Hauptwascher wird der verdampfte C₄-Schnitt im Gegenstrom mit dem Extraktionsmittel, insbesondere N-Methylpyrrolidon, im folgenden abgekürzt als NMP bezeichnet, in Kontakt gebracht. Dabei werden die in NMP besser löslichen Komponenten Propin, Butenin, 1-Butin, 1,2-Butadien, 1,3-Butadien sowie cis-2-Buten absorbiert. Die in NMP schlechter als 1,3-Butadien löslichen Komponenten, insbesondere ein Gemisch aus Butenen und Butanen, werden am Kopf des Hauptwaschers abgezogen. Das Sumpfprodukt des Hauptwaschers wird auf den Kopf der zweiten Kolonne der Extraktivdestillationsanlage, des Gegenströmers, gepumpt. Der Gegenströmer besteht aus einem Ober- und einem Unterteil, die unterschiedliche Aufgaben haben: Das Oberteil stellt verfahrenstechnisch die Verlängerung des Hauptwaschers dar, während das Unterteil dem Nachwascher zuzuordnen ist. Im Oberteil werden die im Lösungsmittel gelösten Restanteile von Butenen ausgestrippt und dem Hauptwascher erneut zugeführt. Am Übergang vom Unterteil zum Oberteil des Gegenströmers wird ein mit 1,3-Butadien angereicherter Strom, der außerdem noch im Lösungsmittel besser als 1,3-Butadien lösliche Komponenten, insbesondere C₃- und C₄-Acetylene, sowie 1,2-Butadien, cis-2-Buten und C₅-Kohlenwasserstoffe enthält, abgezogen. Da somit am Übergang vom Unterteil zum Oberteil des Gegenströmers ein Teil des aufströmenden Dampfes abgezogen wird, muß, um einen entsprechend guten Stoffübergang in der gesamten Kolonne zu gewährleisten, aus hydrodynamischen Gründen das Oberteil des Gegenströmers im Vergleich zum Unterteil mit kleinerem Durchmesser ausgeführt werden. Die hierfür erforderliche Verjüngung ist konstruktionstechnisch schwieriger zu realisieren gegenüber einem Apparat mit konstantem Durchmesser über die gesamte Höhe.

Im Gegenströmersumpf erfolgt eine Voraugasung der in NMP gelösten Kohlenwasserstoffe; teilentgastes NMP wird zur vollständigen Entgasung in die Ausgaserkolonne gepumpt.

Aus dem am Übergang zwischen Unterteil und Oberteil des Gegenströmers abgezogenen dampfförmigen 1,3-butadienhaltigen Strom werden in einer dritten Kolonne der Extraktivdestillationsanlage, dem Nachwascher, die C₄-Acetylene ebenfalls durch selektive Gegenstromwäsche mit NMP entfernt. Die in NMP besser als 1,3-Butadien löslichen Komponenten 1-Butin und Butenin gehen in Lösung und am Kopf des Nachwaschers erhält man sogenanntes Roh-1,3-Butadien, ein Kohlenwasserstoffgemisch mit der eingangs definierten Mindestkonzentration an Wertprodukt 1,3-Butadien, das als Verunreinigungen insbesondere noch 1,2-Butadien, Propin cis-2-Buten sowie C₅-Kohlenwasserstoffe enthält.

Das Sumpfprodukt des Nachwaschers, ein mit C₄-Acetylen und 1,3-Butadien beladenes NMP, wird zum Gegenströmer zurückgepumpt. Die C₄-Acetylene findet man im Gegenströmersumpf wieder, von wo aus sie mit dem teilentgasten NMP-Strom zwecks
5 Vollaussaugung zur Ausgaserkolonne gepumpt werden. Die Ausschleusung der C₄-Acetylene aus dem System erfolgt als Seitenabzug der Ausgaserkolonne über eine kleine Wasserwäsche zur Vermeidung von Lösungsmittelverlusten sowie partielle Kondensation mit Kühlwasser.

10 Die Aufbereitung des beladenen NMP's erfolgt nach Aufheizung und Voraussaugung im Gegenströmersumpf in der bereits genannten Ausgaserkolonne, in der man vollständig entgastes NMP am Sumpf erhält und in der am Kopf ein gasförmiger Kohlenwasserstoffstrom anfällt, der über einen Kompressor in den unteren Bereich des Gegenströmers zurückgeführt wird.

15 Das aus DE-A 27 24 365 bekannte Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt hat insbesondere den Nachteil, daß es eine Extraktivdestillationsanlage mit drei Kolonnen erfordert, wobei die mittlere Kolonne, der Gegenströmer, aus hydrodynamischen Gründen mit einem größeren Durchmesser im
20 Unterteil und einem kleineren Durchmesser im Oberteil und von daher mit einer konstruktionstechnisch aufwändigen Einschnürung zwischen Unterteil und Oberteil versehen sein muß.

Es war dem gegenüber Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes, insbesondere
25 wirtschaftlicheres Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt sowie eine hierfür geeignete Extraktivdestillationsanlage zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Gewinnung von 1,3-Roh-Butadien durch
30 Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt mit einem selektiven Lösungsmittel in einer Trennwandkolonne, in der eine Trennwand in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs angeordnet ist sowie mit einer vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne.

35 Durch die Erfindung wird somit ein Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation sowie eine hierfür geeignete Extraktivdestillationsanlage zur Verfügung gestellt, wonach lediglich 2 Kolonnen benötigt werden, die darüber hinaus

- 4 -

einen konstanten Durchmesser über die gesamte Kolonnenhöhe und somit keine Verjüngung aufweisen.

Der vorliegend als Ausgangsgemisch einzusetzende sogenannte C₄-Schnitt ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend vier Kohlenstoffatomen pro Molekül. C₄-Schnitte werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten einer Petroleumfraktion wie verflüssigtes Petroleumgas, Leichtbenzin oder Gasöl erhalten. Weiterhin werden C₄-Schnitte bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. C₄-Schnitte enthalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, daneben geringe Mengen an C₃- und C₅-Kohlenwasserstoffen, sowie Butine, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin(Vinylacetylen). Dabei beträgt der 1,3-Butadiengehalt im allgemeinen 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, während der Gehalt an Vinylacetylen und Ethylacetylen im allgemeinen 5 Gew.-% nicht übersteigt.

Ein typischer C₄-Schnitt weist die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten auf:

Propan	0 - 0,5
Propen	0 - 0,5
Propadien	0 - 0,5
Propin	0 - 0,5
n-Butan	3 - 10
i-Butan	1 - 3
1-Buten	10 - 20
i-Buten	10 - 30
trans-2-Buten	2 - 8
cis-2-Buten	2 - 6
1,3-Butadien	30 - 60
1,2-Butadien	0,1 - 1
Ethylacetylen	0,1 - 2
Vinylacetylen	0,1 - 3
C ₅ -Kohlenwasserstoffe	0 - 0,5

Für die eingangs bereits definierte Extraktivdestillation kommen für das vorliegende Trennproblem, der Gewinnung von 1,3-Butadien aus dem C₄-Schnitt, als Extraktionsmittel, d.h. als selektive Lösungsmittel, generell Substanzen oder Gemische in Frage, die einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch sowie eine größere Affinität zu konjugierten Doppelbindungen und Dreifachbindungen als zu einfachen Doppelbindungen sowie Einfachbindungen aufweisen, bevorzugt dipolare, besonders

- 5 -

bevorzugt dipolar-aprotische Lösungsmittel. Aus apparatetechnischen Gründen werden wenig oder nicht korrosive Substanzen bevorzugt.

Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind zum Beispiel Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon. Im allgemeinen werden N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid und insbesondere N-Methylpyrrolidon.

Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, zum Beispiel von N-Methylpyrrolidon mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Colösungsmitteln wie Wasser und/oder tert.-Butylether, zum Beispiel Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden.

Besonders geeignet ist N-Methylpyrrolidon, vorliegend abgekürzt als NMP bezeichnet, bevorzugt in wäßriger Lösung, insbesondere mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser.

Erfindungsgemäß wird das Verfahren in einer Trennwandkolonne durchgeführt, in der eine Trennwand in Kolonnenlängsrichtung und Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs angeordnet ist und die mit einer vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne verbunden ist.

Trennwandkolonnen werden in bekannter Weise für komplexere Trennaufgaben, in der Regel für Gemische von mindestens drei Komponenten, wobei die Einzelkomponenten jeweils in reiner Form erhalten werden sollen, eingesetzt. Sie weisen eine Trennwand auf, d.h. in der Regel ein in Kolonnenlängsrichtung ausgerichtetes ebenes Blech, das eine Quervermischung der Flüssigkeits- und Brüdenströme in Teilbereichen der Kolonne verhindert.

Vorliegend wird eine besonders ausgestaltete Trennwandkolonne eingesetzt, deren Trennwand bis am obersten Punkt der Kolonne durchgezogen ist und somit eine Vermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen lediglich im unteren gemeinsamen
5 Kolonnenbereich gestattet. Der sogenannte erste und zweite Teilbereich sind durch die Trennwand voneinander getrennt.

Die Extraktivwaschkolonne ist eine Gegenstromwaschkolonne und entspricht im wesentlichen dem aus dem Stand der Technik bekannten Hauptwascher. Die
10 Extraktivwaschkolonne hat jedoch, bei vergleichbarer Kapazität mit der aus dem Stand der Technik bekannten Anlage, eine geringere Bauhöhe als der Hauptwascher, da ein Teil der Trennaufgabe des Hauptwaschers nunmehr vom oberen Bereich des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne übernommen wird.

15 Nach einer bevorzugten Verfahrensführung wird

- der C₄-Schnitt dem ersten Teilbereich, bevorzugt in dessen mittleren Bereich, zugeführt,
- 20 - der Kopfstrom aus dem ersten Teilbereich der Trennwandkolonne der Extraktivwaschkolonne, in deren unteren Bereich, zugeführt,
- in der Extraktivwaschkolonne eine Gegenstromextraktion durch Beaufschlagung mit einem ersten Teilstrom des selektiven Lösungsmittels
25 im oberen Bereich der Extraktivwaschkolonne durchgeführt,
- die im selektiven Lösungsmittel weniger als 1,3-Butadien löslichen Komponenten des C₄-Schnittes werden über Kopf der Extraktivwaschkolonne abgezogen,
30
- der Sumpfstrom wird aus der Extraktivwaschkolonne in den oberen Bereich des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne zurückgeführt,
- der Trennwandkolonne wird im mittleren Bereich des zweiten Teilbereichs
35 ein zweiter Teilstrom des selektiven Lösungsmittels zugeführt,

- 7 -

- aus dem Sumpf der Trennwandkolonne wird mit den neben 1,3-Butadien im selektiven Lösungsmittel besser als 1,3-Butadien löslichen Komponenten des C₄-Schnittes beladenes selektives Lösungsmittel abgezogen und
- 5 - das Kopfprodukt wird aus dem zweiten Teilbereich der Trennwandkolonne als 1,3-Rohbutadien abgezogen.

Bevorzugt wird somit der aufzutrennende C₄-Schnitt dem ersten Teilbereich der Trennwandkolonne, besonders bevorzugt in dessen mittleren Bereich, zugeführt;

10 der Kopfstrom aus dem ersten Teilbereich der Trennwandkolonne wird der vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne in deren unteren Bereich zugeführt,

in der Extraktivwaschkolonne eine Gegenstromextraktion durch Beaufschlagung mit einem ersten Teilstrom des selektiven Lösungsmittels im oberen Bereich der Extraktivwaschkolonne durchgeführt,

15 die im selektiven Lösungsmittel weniger als 1,3-Butadien-löslichen Komponenten des C₄-Schnittes über Kopf der Extraktivwaschkolonne abgezogen, besonders bevorzugt in einem Kondensator am Kopf der Extraktivwaschkolonne kondensiert und teilweise als Rücklauf erneut auf die Extraktivwaschkolonne aufgegeben, im übrigen als ein überwiegend Butane und Butene enthaltendes Nebenprodukt abgezogen.

20 Durch die Rückführung des Sumpfstroms der Extraktivwaschkolonne, d.h. einem Strom, der neben dem selektiven Lösungsmittel 1,3-Butadien sowie die besser als 1,3-Butadien im selektiven Lösungsmittel löslichen Komponenten des C₄-Schnitts enthält, in den oberen Bereich des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne kann durch den Stoffaustausch
25 zwischen diesem Strom und dem dampfförmig aufgegebenen C₄-Schnitt im oberen Bereich des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne eine Gegenstromextraktion unter Ausschleusung der im selektiven Lösungsmittel weniger als das 1,3-Butadienlöslichen Komponenten am Kopf des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne erfolgen.

30 Am unteren Ende der Trennwand fällt ein dampfförmiger Strom an, der neben 1,3-Butadien die im selektiven Lösungsmittel besser als 1,3-Butadien-löslichen Komponenten des C₄-Schnitts, insbesondere C₄-Acetylene, enthält. Diese werden aus dem aufsteigenden dampfförmigen Strom im Gegenstrom mit einem zweiten Teilstrom des selektiven Lösungsmittels, das im mittleren Bereich des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne
35 aufgegeben wird, ausgewaschen. Das dampfförmige Kopfprodukt aus dem zweiten Teilbereich der Trennwandkolonne wird abgezogen, wobei es bevorzugt in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, ein Teilstrom des kondensierten Kopfstromes

- 8 -

zurück auf den Teilbereich B der Trennwandkolonne als Rücklauf gegeben und der kondensierte Kopfstrom wird im übrigen als Roh-1,3-Butadien abgezogen wird.

Der untere gemeinsame Kolonnenbereich der Trennwandkolonne entspricht verfahrenstechnisch dem Unterteil des Gegenströmers der aus dem Stand der Technik bekannten Extraktivdestillationsanlage. Darin erfolgt, analog dem entsprechenden Apparateteil aus dem bekannten Verfahren, eine Vorausgasung der im selektiven Lösungsmittel gelösten Kohlenwasserstoffe, deren Rückführung in den der Verlängerung des Hauptwaschers entsprechenden ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne und das Abziehen des teilbeladenen Lösungsmittels aus dem Kolonnensumpf zwecks vollständiger Entgasung zur Ausgaserkolonne.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand der Trennwandkolonne durch geeignete Maßnahmen dergestalt aufgetrennt, daß der Teilstrom, der in den ersten Teilbereich der Trennwandkolonne geleitet wird, größer ist als der Teilstrom, der in den zweiten Teilbereich der Trennwandkolonne geleitet wird. Durch die Regelung der Aufteilung des Brüdenstroms am unteren Ende der Trennwand kann in einfacher und zuverlässiger Weise die geforderte Produktspezifikation des am Kopf des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne abgezogenen Roh-1,3-Butadien-Stroms gewährleistet werden.

Besonders bevorzugt kann eine derartige ungleiche Auftrennung des Brüdenstroms am unteren Ende der Trennwand dadurch erreicht werden, daß die Trennwand außermittig angeordnet wird, und zwar der Gestalt, daß der zweite Teilbereich kleiner ist gegenüber dem ersten Teilbereich der Trennwandkolonne.

Besonders bevorzugt wird die Trennwand außermittig der Gestalt angeordnet, daß das Querschnittsverhältnis des ersten Teilbereichs zum zweiten Teilbereich im Bereich von 8:1 bis 1,5:1, insbesondere bei 2,3:1 liegt.

Alternativ oder zusätzlich zur außermittigen Anordnung der Trennwand kann der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand durch weitere Maßnahmen, beispielsweise Klappen oder Leitbleche im gewünschten Verhältnis auf die beiden Teilbereiche der Trennwandkolonne aufgeteilt werden.

Eine weitere zusätzliche oder alternative Maßnahme zur Aufteilung des Brüdenstroms am unteren Ende der Trennwand besteht in der Einstellung der Wärmeabführungsleistung des Kondensators am Kopf des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne.

- 5 Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß die Drücke am oberen Ende der beiden Teilbereiche der Trennwandkolonne jeweils getrennt regelbar sind. Dadurch kann die erforderliche Produktspezifikation des Roh-1,3-Butadiens sichergestellt werden.
- 10 Die Kopfdrücke der beiden Teilbereiche der Trennwandkolonne können bevorzugt jeweils über eine Split-Range-Regelung eingestellt werden. Der Begriff Split-Range-Regelung bezeichnet in bekannter Weise eine Anordnung, wonach der Druckreglerausgang gleichzeitig mit der Inertgas- und der Entlüftungsleitung verbunden ist. Der Ventilstellbereich des Druckreglers ist so geteilt, daß jeweils nur ein Ventil betätigt wird,
- 15 d.h. entweder es strömt Inertgas zu oder es wird entlüftet. Dadurch können die Inertgasmenge wie auch die mit dem Abluftstrom verbundenen Produktverluste minimiert werden.

- Zusätzlich oder alternativ zur Split-Range-Regelung ist es möglich, die Kopfdrücke in den
- 20 beiden Teilbereichen der Trennwandkolonne jeweils über die Wärmeabführleistung der Kondensatoren am Kopf des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne bzw. am Kopf der Extraktivwaschkolonne zu regeln.

- In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird der Kopfdruck im zweiten Teilbereich der
- 25 Trennwandkolonne größer als im ersten Bereich der Trennwandkolonne eingestellt, insbesondere um 1 - 100 mbar, besonders bevorzugt um 1 - 30 mbar. Durch diese Maßnahme ist es möglich, auf eine fest eingeschweißt oder aufwändig abgedichtete Trennwand zu verzichten und eine kostengünstigere lose Trennwand einzusetzen. Durch das vom zweiten zum ersten Teilbereich der Trennwandkolonne hin gerichtete
- 30 Druckgefälle können flüssige oder gasförmige Leckargeströme nur in dieser Richtung auftreten, und sind somit unkritisch für die Reinheit des am Kopf des zweiten Teilbereichs abgezogenen Wertprodukts Roh-1,3-Butadien.

- Bevorzugt wird der Kopfdruck des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne auf einen
- 35 Wert im Bereich von 3 - 7 bar absolut, insbesondere von 4 - 6 bar absolut eingestellt. Dadurch ist es möglich, mit Wasser als Kühlmittel am Kopf der Trennwandkolonne zu kondensieren, aufwändigere Kühlmittel sind nicht erforderlich.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt mit einem selektiven Lösungsmittel mit einer Trennwandkolonne, in der eine Trennwand unter
5 Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs sowie eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs in Kolonnenlängsrichtung angeordnet ist sowie mit einer vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Trennwandkolonne als trennwirksame
10 Einbauten in sämtlichen Kolonnenbereichen, bis auf den oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms im zweiten Teilbereich, der mit Böden bestückt ist, Füllkörper oder geordnete Packungen. Alternativ oder zusätzlich enthält die vorgeschaltete Extraktivwaschkolonne bevorzugt oberhalb der Zuführung des ersten
15 Lösungsmittelteilstroms als trennwirksame Einbauten Böden und unterhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms Füllkörper oder geordnete Packungen.

Der obere Bereich des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne, oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms muß, wegen der niedrigen Flüssigkeitsbelastung, mit Böden bestückt sein. Dasselbe gilt für den oberen Teilbereich
20 der Extraktivwaschkolonne, oberhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms.

Im übrigen sind sowohl in der Trennwandkolonne als auch in der Extraktivwaschkolonne als bevorzugte trennwirksame Einrichtungen Füllkörper oder geordnete Packungen
25 angeordnet.

Aufgrund des höheren Anteils an Komponenten mit verstärkter Polymerisationsneigung und damit erhöhter Verschmutzungsgefahr für die Apparate in den jeweils unteren Bereichen der beiden Teilbereiche der Trennwandkolonne werden dort bevorzugt gröbere Füllkörper oder geordnete Packungen gegenüber den jeweils oberen Bereichen der
30 Teilbereiche der Trennwandkolonne eingesetzt.

Besonders bevorzugt ist eine Anlage mit einer Trennwandkolonne, die im ersten Teilbereich unterhalb der Zuführung des C₄-Schnittes mit einem Füllkörperbett mit 23 theoretischen Stufen und oberhalb der Zuführung des C₄-Schnittes mit einem
35 Füllkörperbett mit 12 theoretischen Stufen, im zweiten Teilbereich oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms mit 6 praktischen Böden und unterhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms mit einem Füllkörperbett mit 30 theoretischen Stufen

und im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich mit einem Füllkörperbett mit 7 theoretischen Stufen und/oder daß die Extraktivwaschkolonne oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms in deren oberen Bereich mit den 6 praktischen Böden und einem darunter angeordneten Füllkörperbett mit 15 theoretischen Stufen ausgestattet ist.

5

Durch die Erfindung wird somit eine Anlage zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt zur Verfügung gestellt, für die gegenüber bekannten Anlagen lediglich zwei gegenüber bislang drei Kolonnen erforderlich sind, wobei diese zwei Kolonnen darüber hinaus mit konstantem Durchmesser über die gesamte Kolonnenhöhe ausgebildet sind. Dadurch sind bei gleicher Kapazität gegenüber einer Anlage aus dem Stand der Technik die Investitionskosten um 10 % niedriger.

10

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung erläutert:

15

Figur 1 zeigt das Schema einer Anlage nach der Erfindung mit der schematischen Darstellung der Anordnung der Trennwand in der Trennwandkolonne in Figur 1a

20

Figur 2 das Schema eine Anlage nach dem Stand der Technik.

25

Figur 1 zeigt schematisch eine Anlage nach der Erfindung. In einer Trennwandkolonne TK mit einer in Kolonnenlängsrichtung angeordneten Trennwand T, die die Trennwandkolonne in einen ersten Teilbereich A, einen zweiten Teilbereich B und einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C aufteilt, wird in den ersten Teilbereich A ein C₄-Schnitt 1 zugeführt. Der Kopfstrom 2 auf dem Teilbereich A wird in den unteren Bereich der vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne K geleitet. Die Extraktivwaschkolonne K wird mit einem ersten Lösungsmittelteilstrom 3, in deren oberen Bereich, beaufschlagt, es findet eine Gegenstromextraktion statt, wobei ein Sumpfstrom 7 anfällt, der zurück in den oberen Bereich des Teilbereichs A der Trennwandkolonne TK geführt wird und ein Kopfstrom 4, der in einem Kondensator W2 am Kopf der Extraktivwaschkolonne K kondensiert wird, wobei ein Teilstrom des Kondensats als Strom 5 erneut auf die Extraktivwaschkolonne K aufgegeben und im übrigen als Strom 6 abgezogen wird.

30

35

Die Trennwandkolonne TK wird in deren zweiten Teilbereich B mit einem zweiten Lösungsmittelteilstrom 13 beaufschlagt. Aus dem Sumpf der Trennwandkolonne wird ein im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C teilentgaster Strom 17 abgezogen und aus

- 12 -

dem zweiten Teilbereich B ein Kopfstrom 14, der im Kondensator W1 kondensiert wird, wobei ein Teilstrom 15 als Rücklauf auf den zweiten Teilbereich B der Trennwandkolonne gegeben und im übrigen als Roh-1,3-Butadien (Strom 16) abgezogen wird.

- 5 Zur Verdeutlichung der Anordnung der Trennwand T in der Trennwandkolonne TK und der hierdurch gebildeten Teilbereiche in der Trennwandkolonne TK dient die schematische Darstellung in Figur 1a: Die Trennwand T, die in Längsrichtung der Trennwandkolonne TK angeordnet ist, teilt diese in einen ersten Teilbereich A, einen zweiten Teilbereich B und einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C.

10

Demgegenüber zeigt Figur 2 das Schema einer Anlage nach dem Stand der Technik. Dabei tragen gleiche Ströme wie in Figur 1 jeweils die gleichen Bezugsziffern. Die drei, die Extraktivdestillationsanlage bildenden Kolonnen wurden mit den Bezugszeichen I bis III bezeichnet.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt mit einem selektiven Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß
5 das Verfahren in einer Trennwandkolonne (TK), in der eine Trennwand (T) in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (C) angeordnet und der eine Extraktivwaschkolonne (K) vorgeschaltet ist, durchgeführt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - der C₄-Schnitt (1) dem ersten Teilbereich (A), bevorzugt in dessen mittleren Bereich, zugeführt wird,
 - 15 - der Kopfstrom (2) aus dem ersten Teilbereich (A) der Trennwandkolonne (TK) der Extraktivwaschkolonne (K), in deren unteren Bereich, zugeführt wird,
 - 20 - in der Extraktivwaschkolonne (K) eine Gegenstromextraktion durch Beaufschlagung mit einem ersten Teilstrom des selektiven Lösungsmittels im oberen Bereich der Extraktivwaschkolonne (K) durchgeführt wird,
 - die im selektiven Lösungsmittel weniger als 1,3-Butadien löslichen
25 Komponenten des C₄-Schnittes über Kopf der Extraktivwaschkolonne (K) abgezogen (4) werden,
 - der Sumpfstrom (5) aus der Extraktivwaschkolonne (K) in den oberen Bereich des ersten Teilbereichs (A) der Trennwandkolonne (TK)
30 zurückgeführt wird,
 - der Trennwandkolonne (TK) im mittleren Bereich des zweiten Teilbereichs (B) ein zweiter Teilstrom (13) des selektiven Lösungsmittels zugeführt wird,
 - 35 - aus dem Sumpf der Trennwandkolonne (TK) mit den neben 1,3-Butadien im selektiven Lösungsmittel besser als 1,3-Butadien löslichen Komponenten

- 14 -

des C₄-Schnittes beladenes selektives Lösungsmittel (17) abgezogen wird und

- 5 - das Kopfprodukt (14) aus dem zweiten Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) als Roh-1,3-Butadien abgezogen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

- 10 - die im selektiven Lösungsmittel weniger als 1,3-Butadien löslichen Komponenten des C₄-Schnittes über Kopf der Extraktivwaschkolonne (K) abgezogen (4), in einem Kondensator (W2) kondensiert, ein Teilstrom des Kondensats (5) als Rücklauf erneut auf die Extraktivwaschkolonne (K) aufgegeben und das Kondensat im übrigen (6) abgeführt wird und/oder daß

- 15 - das Kopfprodukt (14) aus dem zweiten Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) abgezogen, in einem Kondensator (W1) am Kopf der Trennwandkolonne (TK) kondensiert, ein Teilstrom des kondensierten Kopfstroms zurück auf den Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) gegeben und der kondensierte Kopfstrom im übrigen (16) als Roh-1,3-Butadien abgezogen wird.

20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand (T) der Trennwandkolonne (TK) durch geeignete Maßnahmen dergestalt aufgetrennt wird, daß der Teilstrom, der in den ersten Teilbereich (A) der Trennwandkolonne (TK) geleitet wird, größer ist als
25 der Teilstrom, der in den zweiten Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) geleitet wird.

25

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Trennwandkolonne (TK) mit außermittig angeordneter Trennwand (T)
30 durchgeführt wird.

30

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß durch die außermittige Anordnung der Trennwand (T) das Querschnittsverhältnis des ersten Teilbereichs (A) zum zweiten Teilbereich (B) im Bereich von 8:1 bis 1,5:1, insbesondere bei 2,3
35 : 1 liegt.

35

- 15 -

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufteilung des Brüdenstroms am unteren Ende der Trennwand (T) über die Einstellung der Wärmeabführungsleistung des Kondensators (W1) am Kopf des zweiten Teilbereichs (B) der Trennwandkolonne (TK) erfolgt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Drücke am oberen Ende der Teilbereiche (A) und (B) jeweils getrennt regelbar sind.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kopfdrucke der beiden Teilbereiche (A) und (B) der Trennwandkolonne (TK) jeweils über eine Split-range-Regelung eingestellt werden.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kopfdrucke in den beiden Teilbereichen (A) und (B) der Trennwandkolonne (TK) jeweils über die Wärmeabführleistung der Kondensatoren (W1) und (W2) geregelt werden.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopfdruck im Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) größer ist als der Kopfdruck im Teilbereich (A) der Trennwandkolonne (TK), insbesondere um 1 bis 100 mbar, besonders bevorzugt um 1 bis 30 mbar.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopfdruck des Teilbereichs (B) der Trennwandkolonne (TK) auf einen Wert im Bereich von 3 bis 7 bar absolut, insbesondere von 4 bis 6 bar absolut, eingestellt wird.
- 30 13. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, mit einer Trennwandkolonne (TK), in der Trennwand (T) unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) sowie eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (C) in Kolonnenlängsrichtung angeordnet ist, sowie mit einer vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne (K).
- 35 14. Anlage nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwandkolonne (TK) als trennwirksame Einbauten in sämtlichen Kolonnenbereichen, bis auf den Bereich oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms (13) im

- 16 -

zweiten Teilbereich (B), der mit Böden bestückt ist, Füllkörper oder geordnete Packungen enthält und/oder daß die vorgeschaltete Extraktivwaschkolonne (K) oberhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms (3) als trennwirksame Einbauten Böden und unterhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms (3) Füllkörper oder geordnete Packungen enthält.

15. Anlage nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) sowie in den unteren Bereichen der Teilbereiche (A) und (B) der Trennwandkolonne (TK) gröbere Füllkörper oder geordnete Packungen eingesetzt werden gegenüber den oberen Bereichen der Teilbereiche (A) und (B) der Trennwandkolonne (TK).

16. Anlage nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwandkolonne (TK) im ersten Teilbereich (A) unterhalb der Zuführung des C₄-Schnittes mit einem Füllkörperbett mit 23 theoretischen Stufen und oberhalb der Zuführung des C₄-Schnittes mit einem Füllkörperbett mit 12 theoretischen Stufen, im zweiten Teilbereich (B) oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms (13) mit 6 praktischen Böden und unterhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms (13) mit einem Füllkörperbett mit 30 theoretischen Stufen und im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) mit einem Füllkörperbett mit 7 theoretischen Stufen und/oder daß die Extraktivwaschkolonne (K) oberhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms (3) in deren oberen Bereich mit den 6 praktischen Böden und einem darunter angeordneten Füllkörperbett mit 15 theoretischen Stufen ausgestattet ist.

FIG.1

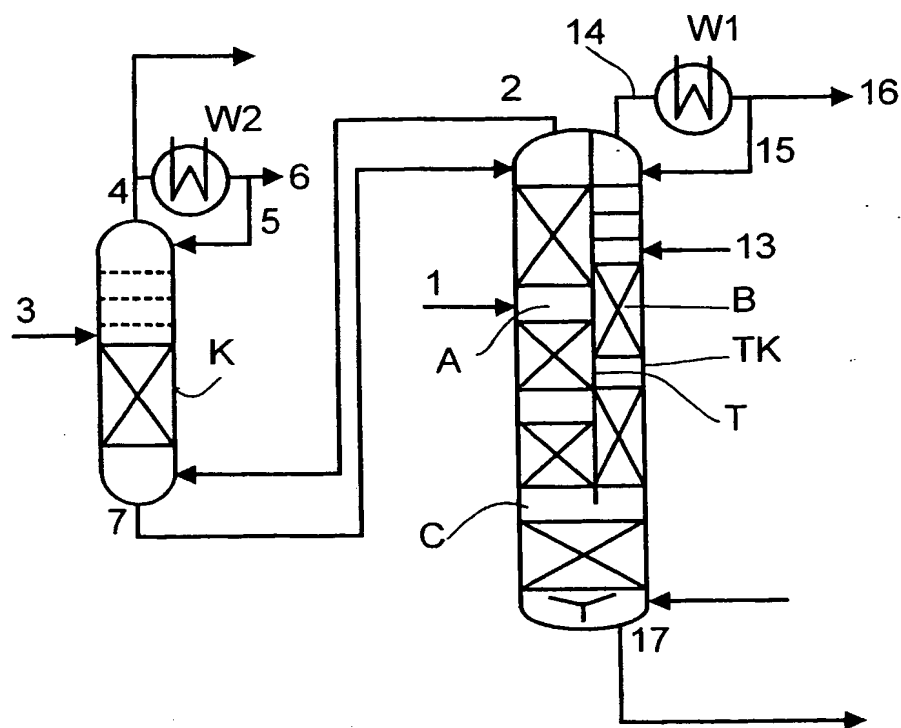


FIG.1A

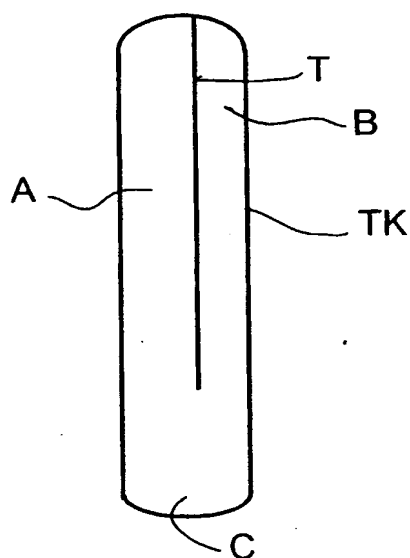
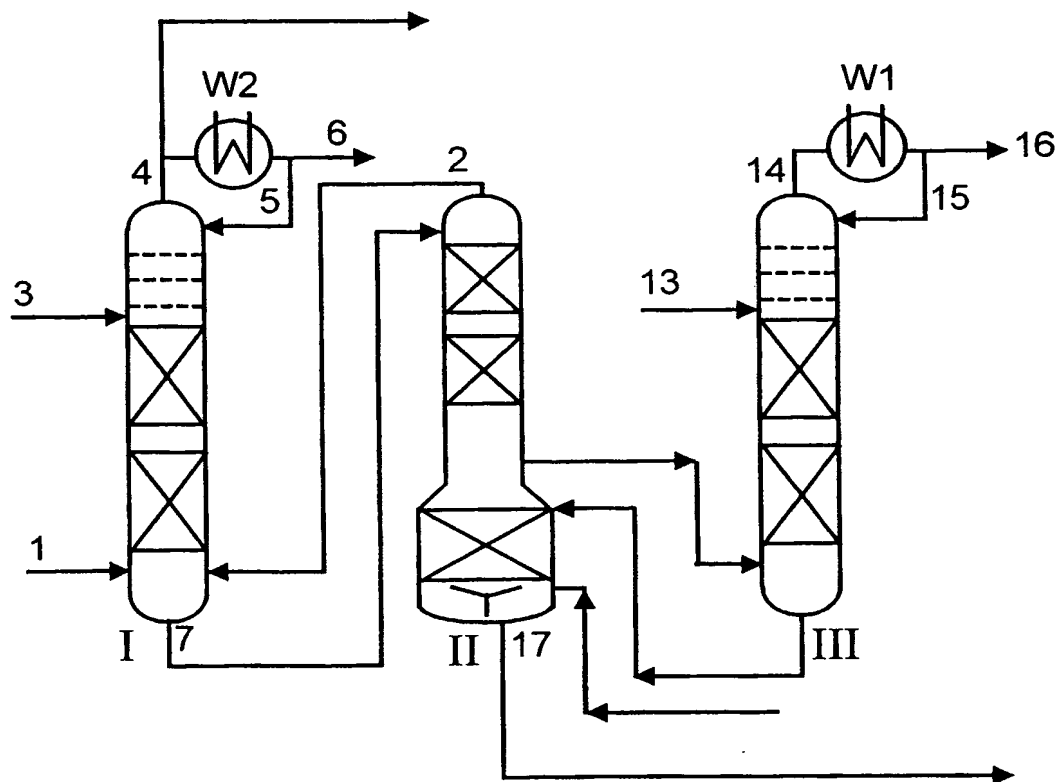


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

PCT/EP 02/01219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C11/167 C07C7/08 B01D3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 27 24 365 A (BASF AG) 30 November 1978 (1978-11-30) cited in the application ---	
A,P	DE 100 22 465 A (BASF AG) 15 November 2001 (2001-11-15) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2002

Date of mailing of the international search report

05/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01219

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2724365	A	30-11-1978	DE 2724365 A1	30-11-1978
			BE 867464 A1	27-11-1978
			BR 7803386 A	02-01-1979
			CA 1110573 A1	13-10-1981
			FR 2391977 A1	22-12-1978
			GB 1602053 A	04-11-1981
			IT 1104676 B	28-10-1985
			JP 1121030 C	28-10-1982
			JP 53147004 A	21-12-1978
			JP 55034772 B	09-09-1980
			NL 7805693 A ,B,	30-11-1978
			NO 781842 A ,B,	29-11-1978
			PT 68067 A ,B	01-06-1978
			RO 75221 A1	30-11-1980
			SE 427457 B	11-04-1983
			SE 7806079 A	29-11-1978
			SU 725552 A3	30-03-1980
			US 4162198 A	24-07-1979
			YU 125978 A1	31-08-1982
DE 10022465	A	15-11-2001	DE 10022465 A1	15-11-2001
			AU 6741901 A	20-11-2001
			WO 0185656 A1	15-11-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01219

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C11/167 C07C7/08 B01D3/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 27 24 365 A (BASF AG) 30. November 1978 (1978-11-30) in der Anmeldung erwähnt ---	
A,P	DE 100 22 465 A (BASF AG) 15. November 2001 (2001-11-15) -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Mai 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

onales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01219

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2724365	A	30-11-1978	DE	2724365 A1	30-11-1978
			BE	867464 A1	27-11-1978
			BR	7803386 A	02-01-1979
			CA	1110573 A1	13-10-1981
			FR	2391977 A1	22-12-1978
			GB	1602053 A	04-11-1981
			IT	1104676 B	28-10-1985
			JP	1121030 C	28-10-1982
			JP	53147004 A	21-12-1978
			JP	55034772 B	09-09-1980
			NL	7805693 A ,B,	30-11-1978
			NO	781842 A ,B,	29-11-1978
			PT	68067 A ,B	01-06-1978
			RO	75221 A1	30-11-1980
			SE	427457 B	11-04-1983
			SE	7806079 A	29-11-1978
			SU	725552 A3	30-03-1980
			US	4162198 A	24-07-1979
			YU	125978 A1	31-08-1982
DE 10022465	A	15-11-2001	DE	10022465 A1	15-11-2001
			AU	6741901 A	20-11-2001
			WO	0185656 A1	15-11-2001